

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-254531

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	B
D 2 1 H 19/44			D 2 1 H 1/28	Z
19/20			1/34	F

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平8-68076	(71) 出願人	000005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月25日	(72) 発明者	関口 英樹 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内
		(72) 発明者	野口 隆志 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録シート

(57) 【要約】

【目的】 印字斑が改良され、ドット形状、耐水性およびインク受理層の膜強度、印字後カール性に優れた高品質なインクジェット記録シートを得ること。

【構成】 無機顔料とバインダー樹脂から構成されるインク受理層において、バインダー樹脂として特定の保護コロイドを用いて乳化した酢酸ビニル系樹脂を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の少なくとも片面に、主に無機顔料とバインダー樹脂からなるインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該バインダー樹脂が、シラノール変性ポリビニルアルコールにより乳化された酢酸ビニル系樹脂であることを特徴とするインクジェット記録シート。

【請求項2】 酢酸ビニル系樹脂のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が10℃以下であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録シート。

【請求項3】 酢酸ビニル系樹脂が、エチレンを共重成分として含有することを特徴とする請求項2記載のインクジェット記録シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録シートに関するものであり、さらに詳しくは、印字斑が改良され、且つインク吸収性、ドット形状、耐水性、インク受理層の膜強度、印字後カール性に優れた高品質なインクジェット記録シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、ディフレーション方式、キャピティ方式、サーモジェット方式、バブルジェット方式、サーマルインクジェット方式、スリットジェット方式およびスパークジェット方式などに代表される種々の作動原理により、インクの微小液滴を飛翔させて紙などのインクジェット記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行なうものであるが、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンへの融通性が高い、現像一定着が不要などの長所があり、漢字を含め各種図形およびカラー画像などの記録装置として種々の用途において急速に普及している。

【0003】さらに、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックなどの色素を各々含有させた多色インクを用いるインクジェット方式により形成された画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して、遜色のない記録画像を得ることが可能であり、作成部数が少なく済む用途においては、銀塩写真による現像よりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

【0004】このインクジェット記録方式で使用されるインクジェット記録シートとしては、通常の印刷や筆記に使われる上質紙やコート紙などの一般紙を用いることができるようにインクジェット記録装置、色素構造やインク組成面などの分野で注力されてきた。

【0005】しかしながら、高速化・高精細化あるいはフルカラー化などインクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴い、インクジェット記録シートに対しても、より高度な特性が要求されるようになった。すなわち、インクジェット記録シートとしては、印字ドット

の濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が速くて、印字ドットが重なった場合でもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくならないこと、インクドットの形状が真円に近く、且つ周辺が滑らかでぼやけないこと、白色度が高く、インクドットとのコントラストが大きいことなどの諸要求を満足させる必要があった。

【0006】従来、これらの条件を満足させるために、種々の無機顔料を、必要によりバインダー樹脂と共に紙表面に塗工し、あるいは内填することが提案されており、例えば無機顔料として合成非晶質シリカまたはその塩、あるいはこれらの混合物を用いること（特開昭57-157786号公報）や、多孔質のカチオン性水和アルミニウム酸化物を含有すること（特開昭60-232990号公報）などが提案されているが、これらの中でも、特に、特開昭60-204390号公報や特開平2-198889号公報などに記載されているような、BETによる比表面積の大きな合成非晶質シリカやカチオン性コロイド粒子であるカチオン性水和アルミニウム酸化物を含有する記録シートは、印字濃度が高く、発色性に優れる利点を有している。

【0007】一般的なインク受理層は、上記のような無機顔料と、それらを接着するためのバインダー樹脂、インクの色素を定着させるためのカチオン性色素定着剤および種々の添加剤などからなる。バインダー樹脂としては、例えば、特開昭55-51583号公報や同60-171143号公報などに提案されているようなポリビニルアルコール、澱粉、セルロース系などの水溶性樹脂が挙げられる。これらのバインダー樹脂は、無機顔料の接着性、インク吸収性などに比較的優れるものの、本来バインダーである樹脂自身が水溶性であるために、印字画像部が水に触れたり、高温条件下に長期間放置されたりすると、インク溢れが生じるなどの問題があった。

【0008】このような問題を解決するための手段としては、より高重合度の水溶性樹脂を用いる手段の他にも、例えば、特開昭62-242578号公報、同62-268682号公報、同62-278080号公報、同63-176172号公報、同63-176174号公報などでは、上記の水溶性樹脂を架橋剤にて架橋せしめ耐水性を向上させる提案がなされている。

【0009】しかしながら、このような方法をもってしても未だ十分な耐水性は得られないばかりか、耐水性を発現させる手段が架橋であるために、経時でインク受理性が低下したり、白紙部が黄変化するなどの経時保存性に劣り、さらには印字後のカールが強くなるという問題が新たに生じた。特に昨今のインクジェット記録技術の躍進により、高精細な画像を出力できるようになった反面、インクジェット記録シートの単位面積当たりへのインク打ち込み量が非常に増加したため、インク受理層のみならず支持体にもインク吸収性を持たせて対応してい

るのが現状である。支持体がセルロース繊維を抄造して造られる紙の場合、インク溶媒の水が浸透することでセルロース繊維間の水素結合が破壊されるために伸延するが、一方、支持体上に設けられたインク受理層は架橋剤により架橋されていて伸延しにくいからインクジェット記録シートはインク受理層を内側にした筒状にカールするといった不都合が生じた。

【0010】また、上記したような水溶性樹脂をバインダー樹脂として用いたインクジェット記録シートでは、広範囲のベタ印字などを行った場合に印字斑が発生した。300dpiを超えるような高解像度な画像を要求される用途では、多少の印字斑でも著しく画像の品質を損ねたものとなり、市場のニーズに応えることはできない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、上記したような印字斑が改良され、且つインク吸収性、ドット形状、耐水性、インク受理層の膜強度、印字後カール性に優れた高品質なインクジェット記録シートを得ることにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、インクジェット記録シートにおける上記の問題について鋭意検討を重ねた結果、ポリビニルアルコールなどの水溶性樹脂のみをバインダー樹脂として用いたようなインク受理層では、塗工した際に該水溶性樹脂がマイグレーションしてインク受理層内部よりも該層の表面近傍に多く分布するためにインク吸収性が不均一となり、印字斑が発生したりドット形状が悪化することを見いだした。

【0013】水溶性樹脂をバインダー樹脂として用いる場合、インク受理層の皮膜強度、耐水性などを向上させるためにはできるだけ高重合度の樹脂を用いることが好ましい。このような高重合度の樹脂であればマイグレーションしにくくて良化の方向にあるものの、該樹脂を用いたインク受理層塗工液は一般的に粘度が非常に高くなって脱泡が困難となり、また、レベリング性の低下を招くため、インク受理層の塗工斑が悪化する。この時、該塗工液の粘度を低下させて製造効率を向上しようとするれば、該樹脂のマイグレーションを誘発することになる。さらに、いくら高重合度の水溶性樹脂を用いても、要望されているような耐水性を得ることはできない。

【0014】また、例えば、特開昭62-242578号公報、同62-268682号公報、同62-2708080号公報、同63-176172号公報などには、ポリビニルアルコールに代表される水溶性樹脂を種々の架橋剤を用いて架橋することが提案されているが、このような水溶性樹脂の架橋によって耐水性を向上させる方法は、経時でインク受理性が低下したり、白紙部の黄変を助長したり、印字後にカールが発生する場合があり問題となる。

【0015】一方、本発明者らはバインダー樹脂として、特定の保護コロイドを有してなる酢酸ビニル系のエマルジョンを用いると、該エマルジョンのマイグレーションが少なく印字斑が改良され、且つインク吸収性、ドット形状に優れたインクジェット記録シートの得られることを見いだした。またこのようなバインダー樹脂を用いた場合には十分な耐水性および膜強度を得ることができた。

【0016】ここで、インク吸収性に優れたインクジェット記録シートとは、十分なインク吸収容量を有し、且つインク吸収速度が速いことを意味する。特にインク吸収速度は、インクとインク受理層との親和性が重要であり、従来公知の水性インクにおいては親水性の高いインク受理層が好ましい。一方、基本的にインク受理層の耐水性は、インク受理層を疎水化することで向上させることができる。したがって、インク吸収性と耐水性の改良は相反する方向にあり両立させることは困難であった。

【0017】すなわち、本発明のインクジェット記録シートは、支持体の少なくとも片面に、主に無機顔料とバインダー樹脂からなるインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該バインダー樹脂が、シラノール変性ポリビニルアルコールにより乳化された酢酸ビニル系樹脂であることを特徴とするインクジェット記録シートである。

【0018】また、酢酸ビニル系樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が10℃以下であることを特徴とするインクジェット記録シートである。

【0019】酢酸ビニル系樹脂が、エチレンを共重合成分として含有することを特徴とするインクジェット記録シートである。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に本発明のインクジェット記録シートを詳細に説明する。本発明におけるインクジェット記録シートのインク受理層を構成する無機顔料とは、BET法による比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上であり、さらに好ましくは150m<sup>2</sup>/g以上の無機顔料である。このような比表面積の無機顔料を使用することにより、高い印字濃度および優れた発色性を発現させることができる。無機顔料のBET比表面積が100m<sup>2</sup>/g未満であると、十分な印字濃度および優れた発色性が得られない。

【0021】このような無機顔料としては、従来公知の白色顔料を1種以上を単独で、あるいは混合して用いることができ、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーナイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化

マグネシウムなどが挙げられる。

【0022】本発明におけるインクジェット記録シートには、上記の無機顔料の中でも、特に合成非晶質シリカを用いることが好ましく、印画濃度、インク吸収性、印字画像の鮮鋭性などに優れるインクジェット記録シートを得ることができる。このような合成非晶質シリカとは、例えば、特開昭57-157786号公報、同61-141584号公報、同61-230979号公報、同62-292476号公報などに記されているような、ケイ酸のゲル化により、SiO<sub>2</sub>の三次元構造を形成させた、微多孔性、不定形微粒子であり、その代表的な物性値範囲としては、平均粒子径10nm〜20μm程度、ハンター白色度90以上、細孔径10〜2000オングストローム程度を有する。

【0023】このような合成非晶質シリカは、市販のものを好適に用いることができ、例えば、ミズカシルP-526、ミズカシルP-801、ミズカシルNP-8、ミズカシルP-802、ミズカシルP-802Y、ミズカシルC-212、ミズカシルP-73、ミズカシルP-78A、ミズカシルP-78D、ミズカシルP-78F、ミズカシルP-87、ミズカシルP-705、ミズカシルP-707、ミズカシルP-707D、ミズカシルP-709、ミズカシルC-402、ミズカシルC-484（以上水沢化学製）、トクシールU、トクシールUR、トクシールGU、トクシールAL-1、トクシールGU-N、トクシールN、トクシールNR、トクシールPR、ソーレックス、ファインシールE-50、ファインシールT-32、ファインシールX-37、ファインシールX-70、ファインシールRX-70ファインシールA、ファインシールB（以上、徳山ソーダ製）、カープレックスFPS-101、カープレックスCS-7、カープレックス80、カープレックスXR、カープレックス67（以上、塩野義製薬製）、サイロイド63、サイロイド65、サイロイド66、サイロイド77、サイロイド74、サイロイド79、サイロイド404、サイロイド620、サイロイド800、サイロイド150、サイロイド244、サイロイド266（以上、富士シリシア化学製）などが挙げられる。

【0024】本発明におけるインク受理層には、上記のような無機顔料と併用して、カチオン性コロイド粒子を添加することもできる。ここでカチオン性コロイド粒子とは、水中に懸濁分散してコロイド状をなしているものであり、該粒子表面が正に帯電した粒子を指し、例えば、ペーマイト、擬ペーマイトなどのアルミナゾルやコロイダルアルミナ、あるいは特公昭47-26959号公報に開示されているようにコロイド状シリカ粒子表面をアルミナコーティングした粒子などがあげられる。

【0025】本発明におけるインクジェット記録シートのインク受理層において、上記の無機顔料を接着するためのバインダー樹脂としては、該バインダー樹脂がマイ

グレーションしてインク受理層表面近傍に不均一に分布することを抑制するために、シラノール変性ポリビニルアルコールを用いて乳化された、酢酸ビニル系樹脂を用いることが好ましい。ここで酢酸ビニル系樹脂とは、酢酸ビニルのみからなるポリ酢酸ビニル樹脂を含み、さらに、例えば、酢酸ビニルモノマーとプリピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、高級第3級ビニルエステル（Veova）、塩化ビニル、臭化ビニルなどのビニルエステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、マレイン酸ブチル、マレイン酸オクチル、フマル酸ブチル、フマル酸オクチル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、エチレングリコールジメタクリル酸エステル、エチレングリコールジアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステルなどの不飽和カルボン酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、ブトキシメチロールアクリルアミドなどの不飽和カルボン酸アミド、アクリルニトリルなどの不飽和ニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、インタコ酸、マレイン酸酸性エステル、フマル酸酸性エステル、インタコ酸酸性エステルなどの不飽和カルボン酸、酢酸アリル、アリルグリシジルエーテル、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、イタコン酸ジアリルなどのアリル化合物、ビニルピリジン、ビニルイミダゾールなどの含窒素化合物、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸などの不飽和スルホン酸、エチレン、プロピレン、ヘキセン、オクテン、スチレン、ビニルトルエン、ブタジエンなどの炭化水素などに代表される共重合成成分の1種以上と共重合して得られる樹脂を指す。

【0026】これらの樹脂は保護コロイドにて乳化されており、該保護コロイドとしてはシラノール変性ポリビニルアルコールを用いることが好ましい。ここで、シラノール変性ポリビニルアルコールとは、例えば、Die Angewandte Makromolekulare Chemie 81, 137 (1979)などに記載されている従来公知の合成方法で製造することができるものであり、ビニルトリメトキシシランと酢酸ビニルをメタノール中などで共重合せしめ、次いで水酸化ナトリウムを触媒とするメタノリシスによって酢酸ビニルを鹸化して目的の重合物を得ることができる。シラノール変性ポリビニルアルコールとしては、鹸化度85%以上、重合度500〜2000程度、分子中のシラノール基の含有量が単量体単位として、0.05〜3mol%が好ましい。このようなシラノール変性ポリビニルアル

コールは市販のものを好適に用いることができ、例えば、R-1130、R-2105、R-2130（以上、クラレ製）などを挙げることができる。

【0027】酢酸ビニル系樹脂を乳化重合する場合、保護コロイドとして上記のようなシラノール変性ポリビニルアルコールを用いる以外にも、本発明の目的を阻害しない範囲でポリビニルアルコールあるいはその他の変性ポリビニルアルコールを併用することができる。ここで、変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、カルボキシル基、カチオン基、チオール基などを含むモノマーをビニルアルコールモノマーと共重合させるか、あるいは、任意の重合度を有するポリビニルアルコールとポリアクリル酸やポリアクリルアミドなどのポリマーと重合させてブロックポリマーを形成させたものであり、また、機能性モノマーをポリビニルアルコールにグラフト重合させたものを挙げることができる。これらの変性ポリビニルアルコールは、市販のものを好適に用いることができ、その一例として、KL-118、KL-318、KL-506、KL-118、KL-618（以上、クラレ製、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール）、C-118、C-506、C-318、CM-318（以上、クラレ製、カチオン変性ポリビニルアルコール）、MP-103、MP-203（以上、クラレ製、片末端パラフィン変性ポリビニルアルコール）、M-115、M-207（以上、クラレ製、末端チオール変性ポリビニルアルコール）などを挙げることができる。

【0028】さらに、本発明の効果を阻害しない範囲で必要に応じて、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノアルキレート、エチレンオキサイド・プロピレンオキサイドブロックコポリマーなどのノニオン系界面活性剤、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート、アルキルアリルスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルアリルポリエーテルスルホン酸塩などのアニオン系界面活性剤、トリメチルモノドデシルアンモニウムブロマイドなどの第4級アンモニウム塩やフォスホニウム塩などのカチオン系界面活性剤やヒドロキシエチルセルコース、デンプン、カルボキシメチルセルコース、アラビアゴム、プルラン、キサンタンなどの多糖類、ポリアクリル酸およびその共重合物、ポリアクリルアミドおよびその共重合物、ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合物、マレイン酸共重合物、ポリビニルピロリドンおよびその共重合物、ポリビニルメチルエーテルおよびその共重合物などの合成高分子などを乳化剤として併用することもできる。

【0029】ここで、シラノール変性ポリビニルアルコ

ール以外の、ポリビニルアルコールあるいはその他の変性ポリビニルアルコールやアニオン、カチオン、ノニオン系界面活性剤のみを用いて乳化した酢酸ビニル系樹脂では、マイグレーションしやすく、耐水性およびインク受理層の膜強度は極端に低下する。この理由は定かではないが、例えば、日本化学会誌 4, 365 (1994) や同誌 5, 450 (1994) に記載されているように、シラノール基と無機顔料との特異的な相互作用の成し得る結果であると推測できる。すなわち、例えば、通常のポリビニルアルコールと無機顔料からなる塗工層では、シリカ粒子が凝集を起こして分散が不均一になり、さらに無機顔料との相互作用が弱いポリビニルアルコールのマイグレーションが進行するため、印字斑が発生し、ドット形状も乱れたものとなる。一方、シラノール変性ポリビニルアルコールは無機顔料との相互作用が強く無機顔料の凝集を抑制して均一化し、且つ水などの溶媒が蒸発する過程においては無機顔料とシラノール変性ポリビニルアルコールとの間で反応が起こり強固に固定するためマイグレーションは起こらない。

【0030】ところで、本発明のインクジェット記録シートであれば印字後カールも良好なものとなるが、これは、上記した無機顔料とシラノール変性ポリビニルアルコールとの反応において生ずるSi-O-Si結合とC-O-Si結合によると推測される。すなわち、インク溶媒の水によって何等変化しないSi-O-Si結合と容易に切断されるC-O-Si結合が適宜混在し、且つ柔軟な酢酸ビニル系樹脂を含む効果と相まって、伸長しようとする支持体の応力を吸収するためと推測できる。

【0031】シラノール変性ポリビニルアルコールを保護コロイドとして酢酸ビニル系樹脂を乳化する場合、保護コロイドの量は酢酸ビニル系樹脂に対して5〜20重量%、より好ましくは8〜15重量%である。

【0032】また、酢酸ビニル系樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が10℃以下、より好ましくは5℃以下であると、耐水性、インク受理層の膜強度、印字後カール性がより一層向上する。該樹脂のT<sub>g</sub>を低下させるためには、酢酸ビニルと上記したような他の共重合成分を共重合することが好ましい。他の共重合成分として特に好ましいものはエチレンであり、酢酸ビニルとエチレンの共重合とすることが最も好ましい。

【0033】さらに、本発明におけるシラノール変性ポリビニルアルコールを用いて乳化された酢酸ビニル系樹脂には、ジブチルフタレート、アセチルクエン酸トリブチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジブチルなどの可塑剤、キシロール、カービトール、セルゾルブ、ベンジルアルコール、ブチルカービトールアセテートなどの溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコールなどの凍結融解安定剤、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリエチル-S-トリアジン、チオシアノメチル-チオベンゾチアゾ-

ル、2-(4-トリアゾリル)ベンジイミダゾールなどの防腐剤を必要により添加することができる。

【0034】本発明におけるシラノール変性ポリビニルアルコールを用いて乳化した酢酸ビニル系を樹脂は従来公知の乳化重合法などにより製造することができる。安全性、生産性などを考慮すると、非水系での重合は好ましくなく、通常水系での乳化重合が行われる。乳化重合に際し、添加される開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などの過酸化物を用いる。過酸化水素を用いる場合には、酒石酸、クエン酸、グルコースアルデヒド、アルピノーズなどの還元性物質と併用して用いることができる。また、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチルニトリルなどの開始剤は、水溶性開始剤と併用し、モノマーに溶解して使用することもできる。これらの添加剤種類および量などは、共重合成分や保護コロイド類により適宜変更して用いることができる。

【0035】以下に、ポリ酢酸ビニル樹脂または常圧で共重合可能な共重合成分との共重合体の製造法について具体的な一例を記す。攪拌装置、逆流コンデンサー、温度測定装置、原料添加口、製品取り出し口の付属した乳化重合槽に、保護コロイドとしてシラノール変性ポリビニルアルコール水溶液を入れ攪拌を開始する。開始剤と重炭酸ナトリウムなどの重合促進剤およびアセトアルデヒドなどの調整剤を添加し攪拌を継続する。次いで酢酸ビニルを徐々に添加して十分乳化した後、ジャケットの温度を70～80℃程度に上昇させ、内温を66～70℃として重合を開始させる。レフラックスが始まった後、ジャケットの温度を低下させ40～55℃に保つ。レフレックスが穏やかになったところでジャケットの温度を80～85℃に上昇させ重合を完結させる。ジャケットの温度を低下させ内温が25℃程度になってから、攪拌を中止し内容物を取り出す。

【0036】本発明におけるインクジェット記録シートのインク受理層は、上記したような無機顔料とバインダー樹脂を含有しつつ、その塗工液粘度として1000rpmのずり速度における粘度が40～150cps/23℃、より好ましくは60～120cps/23℃であるとバインダー樹脂のマイグレーションを十分に抑制することができる。ここで、1000rpmのずり速度における粘度とは、例えば、日本機器レオロジー社製、ハイシェアレオメーター NRM-100などを用いて測定できる値であり、固定された円形プレートと、高速回転する円形コーンの間に挟まれた被対象液体に1000～10000rpm程度の高いずり応力をかけることができる装置である。

【0037】本発明のインクジェット記録シートのインク受理層におけるバインダー樹脂の添加量としては、無機顔料100重量%に対して3～70重量%が好ましく、より好ましくは5～50重量%である。3重量%未

満ではインク受理層の塗層強度が不足し、また、70重量%を超えるとインクジェット記録装置の種類によってはインク吸収能が不足するため、インクが溢れ好ましくない。

【0038】通常、水溶性樹脂を上記のような、いわゆるエマルジョン樹脂に置き換えた場合にはチクソトロピー性の高い液体となり、1000rpmのずり速度における粘度を40cps/23℃以上に保つことが問題として挙げられる場合がある。このような場合には、塗工液の固形分濃度を増加させることにより粘度を向上させることもできるが、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、シリル変性ポリビニルアルコールなど；無水マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス；アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの重合体または共重合体、アクリル酸およびメタクリル酸の重合体または共重合体などのアクリル系重合体ラテックス；あるいはこれらの各種重合体のカルボキシル基などの官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス；メラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化合成樹脂系などの水性接着剤；ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂などの合成樹脂系接着剤を併用し、適切な粘度特性を有する塗工液に改良することができるが、その添加量はできるだけ少ない方が好ましく、無機顔料100重量%に対して30重量%以下、より好ましくは10重量%以下にとどめることが好ましい。

【0039】特に少量の添加で粘度コントロールができる会合型レオロジーモデファイヤーを用いることも好ましい。会合型レオロジーモデファイヤーの添加量としては、無機顔料100重量%に対して、0.1～3重量%程度である。種類としては、ウレタン系、アクリル系、アクリルウレタン系、ビニルピロリドン系などがあり、市販のものを好適に用いることができ、例えば、プライマルRM-4、プライマルRM-5、プライマルTT-615、プライマルTT-935、プライマルTT-950、プライマルEXP-300、プライマルQR-708、プライマルRM-825、プライマルRM-870、プライマルRM-1020、プライマルRM-2020、プライマルSCT-200、プライマルSCT-270、プライマルTT-678（以上、ローム&ハース製）などが挙げられる。

【0040】また、本発明のインクジェット記録シートでは、インク色素の定着性を向上させる目的から、カチオン性色素定着剤を添加することが好ましい。カチオン

性色素定着剤としては、従来公知の水溶性カチオン樹脂をいずれも好適に用いることができる。カチオン性色素定着剤の添加量としては、無機顔料100重量%に対して1〜20重量%が好ましく、より好ましくは5〜10重量%である。1重量%未満ではインク色素の定着性は向上せず、20重量%を超えるようであると、カチオン性色素定着剤自身がバインダー樹脂としての役目を果たすため、インク吸収性を阻害するばかりか、マイグレーションが発生して印字斑を引き起こし、また、耐水性が低下してしまう。

【0041】本発明のインクジェット記録シートにおけるカチオン性色素定着剤は、エマルジョンの形態であると好ましい。このようなエマルジョンとしては、ウレタン系、アクリル系、アクリルウレタン系などの疎水性成分と親水性のカチオン成分を共重合せしめた共重合体などであり、市販のものが好適に用いることができ、例えば、S-3911、S-3931、S-3936、S-3950、S-3951、S-3955、S-3960、S-3961、S-3966、S-3980（以上、住友化学製）が挙げられる。

【0042】さらに、本発明のインクジェット記録シートでは、インク受理層中に顔料分散剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤および酸化防止剤などを適宜添加することもできる。

【0043】本発明における支持体としては、LBKP、NBKPなどの化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGPなどの機械パルプ、DIPなどの古紙パルプに代表される木材パルプと従来公知の顔料を主成分として、バインダーおよびサイズ剤や定着剤、歩留まり向上剤、カチオン化剤、紙力増強剤などの各種添加剤を1種以上用いて混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機などの各種装置で製造された原紙、さらに原紙に、澱粉、ポリビニルアルコールなどでのサイズプレスやアンカーコート層を設けた原紙や、それらの上にコート層を設けたアート紙、コート紙、キャストコート紙などの塗工紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステルなどの透明、半透明あるいは不透明化された2軸延伸合成樹脂フィルム、さらにコロナ放電処理、下引き層塗設などの加工処理された合成樹脂フィルムも含まれる。この様な原紙、塗工紙あるいはフィルムに、そのまま本発明に係る塗層を設けても良いし、平坦化をコントロールする目的で、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダーなどのカレンダー装置を使用しても良い。また、支持体の坪量としては、通常40〜300g/m<sup>2</sup>であるが、特に制限されるものではない。

【0044】本発明におけるインク受理層を支持体上に

設ける方法としては、水またはアルコールなどの親水性有機溶剤、あるいはこれらの混合溶媒を用いて、例えば、従来公知のエアーナイフコーター、カーテンコーター、ダイコーター、ブレードコーター、ゲートロールコーター、バーコーター、ロッドコーター、ロールコーター、ビルブレードコーター、ショートデルブレードコーター、サイズプレスなどの各種装置により支持体上に塗工することができる。また、インク受理層の塗工後には、マシンカレンダー、温度勾配（TG）カレンダー、スーパーカレンダー、ソフトカレンダーなどのカレンダー装置を用いて平滑化処理を行うことができる。

【0045】本発明における、インク受理層の塗工量は特に制限はないが、1〜30g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗工量が1g/m<sup>2</sup>未満であると十分な印字濃度およびインク吸収性が得られないため好ましくなく、塗工量が30g/m<sup>2</sup>を超えるとインクジェット記録シートのカール性が悪化するため好ましくない。また、インク受理層はある一定の塗工量を数回に分けて塗設する事も可能である。特に、多数回に分けてインク受理層を塗工する場合、バインダー樹脂として水溶性樹脂を用いたようなインク受理層では、バインダー樹脂のマイグレーションによる印字斑が酷くなるが、本発明のインクジェット記録シートであれば高品質な印字画像が得られる。

【0046】また、支持体を挟んだインク受理層の反対面には、カール適性を付与するために、バックコート層を塗設することも可能であり、その際の顔料としては、平板状顔料や加水ハロイサイトが好ましく、バックコートを設けない場合でも、フリーデックスなどの加湿器により水蒸気を噴射することでカール強制を行うこともできる。

【0047】本発明で云うインクとは、下記の色素、溶媒、その他の添加剤からなる記録液体であり、色素としては、発色性、鮮明性、安定性などが良好な、例えば、C. I. Direct Yellow 12, C. I. Direct Yellow 24, C. I. Direct Yellow 26, C. I. Direct Yellow 44, C. I. Direct Yellow 86, C. I. Direct Yellow 98, C. I. Direct Yellow 100, C. I. Direct Yellow 142, C. I. Direct red 1, C. I. Direct red 4, C. I. Direct red 17, C. I. Direct red 28, C. I. Direct red 83, C. I. Direct Orange 34, C. I. Direct Orange 39, C. I. Direct Orange 44, C. I. Direct Orange 46, C. I. Direct Orange 60, C. I. Direct Violet 47, C. I. Direct Violet 48, C. I. Direct Blue 6, C. I. Direct Blue 22, C. I. Direct Blue 25, C. I. Direct Blue 71, C. I. Direct Blue 86, C. I. Direct Blue 90, C. I. Direct Blue 106, C. I. Direct Blue 199, C. I. Direct Black 17, C. I. Direct Black 19, C. I. Direct Black 32, C. I. Direct Black 51, C. I. Direct Black 62, C. I. Direct Black 71, C. I. Direct Black 108, C. I. Direct Black 146, C. I. Direct Black 154などの直接染料、C. I. Acid Yellow 11, C. I. Acid Yellow 17, C. I. Acid Yellow 23, C. I. Acid Yellow 25, C. I. Acid Yellow

w 29, C. I. Acid Yellow 42, C. I. Acid Yellow 49, C. I. Acid Yellow 61, C. I. Acid Yellow 71, C. I. Acid red 1, C. I. Acid red 6, C. I. Acid red 8, C. I. Acid red 32, C. I. Acid red 37, C. I. Acid red 51, C. I. Acid red 52, C. I. Acid red 80, C. I. Acid red 85, C. I. Acid red 87, C. I. Acid red 92, C. I. Acid red 94, C. I. Acid red 115, C. I. Acid red 180, C. I. Acid red 256, C. I. Acid red 317, C. I. Acid red 315, C. I. Acid Orange 7, C. I. Acid Orange 19, C. I. Acid Violet 49, C. I. Acid Blue 9, C. I. Acid Blue 22, C. I. Acid Blue 40, C. I. Acid Blue 59, C. I. Acid Blue 93, C. I. Acid Blue 102, C. I. Acid Blue 104, C. I. Acid Blue 113, C. I. Acid Blue 117, C. I. Acid Blue 120, C. I. Acid Blue 167, C. I. Acid Blue 229, C. I. Acid Blue 234, C. I. Acid Blue 254, C. I. Acid Black 2, C. I. Acid Black 7, C. I. Acid Black 24, C. I. Acid Black 26, C. I. Acid Black 31, C. I. Acid Black 52, C. I. Acid Black 63, C. I. Acid Black 112, C. I. Acid Black 118 などの酸性染料やその他にも塩基性染料、反応性染料或は食品用色素などの水溶性染料、あるいは有価色素などを用いることができる。

【0048】インクの溶媒としては、水および水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；アセトン、ジアセトンアルコールなどのケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1、2、6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルキレン基が2~6個のアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類などが挙げられる。

【0049】上記の水溶性有機溶剤の中でも、特にジエチレングリコールなどの多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

【0050】インク中に添加されるその他の添加剤としては、例えば、PH調節剤、金属封鎖剤、酸化防止剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、防錆剤などが挙げられる。

【0051】

【実施例】以下に、本発明の実施例を挙げて説明する

が、本発明はこれらの例に限定されるものではない。また、実施例において示す「部」および「%」は、特に明示しない限り重量部および重量%を示す。

【0052】実施例および比較例の各インクジェット記録シートは以下のようにして評価した。

（評価方法）

#### ①印字斑

各インクジェット記録シートに、インクジェットプリンター（EPSON製、MJ-700V2C）でブラックインクのハーフトーンベタ印字を行い、印字斑を目視評価した。

4：印字斑は全く観察されず、良好な画像が得られた。

3：印字斑が極わずかに観察されたが、画像に大きな影響は与えない。

2：印字斑が部分的に発生し、画像の品質を損ねた。

1：印字斑が全体に発生し、著しく画像の品質を損ねた。

#### 【0053】②インク吸収性

各インクジェット記録シートに、インクジェットプリンター（EPSON製、MJ-700V2C）でマゼンタとシアンのベタ印字を行った。この時、マゼンタとシアンのベタ部が接するような画像とし、両ベタ印字部の境界における滲みの程度を目視評価した。このような境界滲みは、インク吸収速度およびインク吸収容量に影響される。十分なインク吸収容量を有したインクジェット記録シートであっても、インク吸収速度が遅いと、1色目のインクが乾燥しないうちに2色目のインクが打ち込まれてしまうため、画像が滲む。

4：光学顕微鏡による観察でも境界滲みは全く観察されず良好であった。

3：光学顕微鏡による観察で、極わずかな境界滲みが観察できたが、画像品質には影響しない。

2：裸眼で、わずかな境界滲みが観察できた。

1：境界滲みが酷く、画像品質の低下は避けられない。

#### 【0054】③ドット形状係数K

各インクジェット記録シートに、インクジェットプリンター（EPSON製、MJ-700V2C）でブラックインクのドットを印字して、画像解析装置（ニレコ製、ルーゼックス、測定条件：画素数16000、1画素4μm）を用いて下記式によりドット形状係数Kとして評価した。なお、ドット形状係数Kは100に近づくほど真円に近似することを意味する。

#### 【0055】

$$【数1】 K = 1 / (4 \pi \times PM^2 / A \times 100)$$

ここで、PMは周囲長（μm）、Aは面積（μm<sup>2</sup>）を示す。

#### 【0056】④耐水性

各インクジェット記録シートに、インクジェットプリンター（EPSON製、MJ-700V2C）でブラックインクのベタ印字を行い、白紙と印字の境界部分にシリ



ンジを用いて水を1ml滴下後、24時間放置した。放置した後のしみ程度を目視評価した。

4：しみは全く観察されない。

3：しみが極わずかに観察された。

2：しみが発生し、部分的にしみが観察された。

1：しみが酷く、水滴下全体がしみとなった。

#### 【0057】⑤インク受理層の膜強度

各インクジェット記録シートのインク受理層表面にセロテープ（ニチバン製）を0.5Kg/cm<sup>2</sup>の強さで圧着した後、25℃、60%で24時間放置した。その後、セロテープを180°の角度で剥離して、セロテープの粘着層表面に付着したインク受理層の多さを目視評価した。

4：インク受理層の付着は全く観察されない。

3：インク受理層の付着が極わずかに観察された。

2：インク受理層の付着が部分的に観察された。

1：インク受理層全体が付着してしまった。

#### 【0058】⑥印字後カール性

各インクジェット記録シートのA4版全面に、インクジェットプリンター（EPSON製、MJ-700V2C）でブラックインクのベタ印字を行い、20℃、65RH%の環境下に1時間放置した後、カール状態を評価した。カール性の評価は、インク受理層を表して机上に置いた場合に、該記録シートの4角が机からどの程度離れているかを測定した。なお、4角の算術平均値として評価した。

【0059】以下に、バインダー樹脂の合成例を示す。

（合成例）攪拌装置、逆流コンデンサー、温度測定装置、原料添加口、製品取り出し口の付属した乳化重合槽に、保護コロイドとしてシラノール変性ポリビニルアルコール（クラレ製、R1130）の10%水溶液を200g入れ攪拌を開始した。開始剤（過硫酸アンモニウム）と重合促進剤（亜硫酸塩）を添加し攪拌を2分間行なった。次いで酢酸ビニル200gを徐々に添加した後、10分間攪拌して十分乳化した。ジャケットの温度を78℃程度に上昇させ、内温を66℃として重合を開始させ、レフラックスが始まった後、ジャケットの温度を低下させ46℃に保った。レフラックスが穏やかになったところでジャケットの温度を84℃に上昇させ重合を完結させた。ジャケットの温度を低下させ内温が25℃程度になってから、攪拌を中止し内容物を取り出た。このようにして得られたバインダー樹脂（A）は、固形分濃度55%、残存モノマー0.1%、平均粒子径0.5μm、Tg30℃であった。以下、上記の同様な水系乳化重合法で合成例のバインダー樹脂（B）～（G）および比較合成例のバインダー樹脂（K）～（N）を作製した。なお合成例のバインダー樹脂（H）～（J）は特公昭52-34650号公報の例示などを参照にして作製した。

#### 【0060】

【表1】

合成例 或いは 比較 合成例	酢酸ビニル系樹脂		保護コイトまたは乳化剤	
	種類	Tg	種類	添加 量 部
合成例A	ポリ酢酸ビニル	30	シラノール変性PVA(R1130, クレ製)	10.0
合成例B	ポリ酢酸ビニル	30	シラノール変性PVA(R1130, クレ製) シラノール変性PVA(R2105, クレ製)	7.0 3.0
合成例C	酢酸ビニル/ 7-フルアクリレート	18	シラノール変性PVA(R1130, クレ製)	11.0
合成例D	酢酸ビニル/ 2-エチルヘキシルアクリレート	14	シラノール変性PVA(R1130, クレ製) シラノール変性PVA(R2105, クレ製)	7.0 3.0
合成例E	酢酸ビニル/ 2-エチルヘキシルアクリレート	10	シラノール変性PVA(R1130, クレ製) シラノール変性PVA(R2105, クレ製)	5.0 6.0
合成例F	酢酸ビニル/ 2-エチルヘキシルアクリレート	8	シラノール変性PVA(R1130, クレ製) シラノール変性PVA(R2105, クレ製)	7.0 3.0
合成例G	酢酸ビニル/VeoVa 2-エチルヘキシルアクリレート	-15	シラノール変性PVA(R1130, クレ製) シラノール変性PVA(R2105, クレ製)	7.0 3.0
合成例H	酢酸ビニル/ エチレン	-10	シラノール変性PVA(R1130, クレ製) シラノール変性PVA(R2105, クレ製)	5.0 6.0
合成例I	酢酸ビニル/ エチレン	-17	シラノール変性PVA(R1130, クレ製) シラノール変性PVA(R2105, クレ製)	8.0 2.0
合成例J	酢酸ビニル/エチレン/ アクリル酸エステル	-20	シラノール変性PVA(R1130, クレ製) シラノール変性PVA(R2105, クレ製)	7.0 3.0
比較 合成例K	酢酸ビニル/ 7-フルアクリレート	18	ポリオキシエチレンアルキルエーテル ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルS	0.5 2.0
比較 合成例L	酢酸ビニル/ 2-エチルヘキシルアクリレート	14	ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルS HEC	1.0 10.0
比較 合成例M	ポリ酢酸ビニル	30	PVA(PVA117, クレ製)	11.0
比較 合成例N	酢酸ビニル/VeoVa/ 2-エチルヘキシルアクリレート	-15	PVA(PVA117, クレ製) ポリオキシエチレンアルキルエーテル	12.0 0.5

#### 【0061】実施例1

LBKP（濾水度400mlcsf）80部とNBKP（濾水度480mlcsf）20部から成る木材パルプ100部に対して、軽質炭酸カルシウム／重質炭酸カルシウム／タルクの比率が10／10／10の顔料20部、市販アルキルケテンダイマー0.10部、市販カチオン系アクリルアミド0.03部、市販カチオン化澱粉

（インク受理層塗工液配合）

合成非晶質シリカ（水澤化学製、ミスカシP-78D）

100部

合成例（A）のバインダー樹脂

50部

水溶性のカチオン性色素定着剤（住友化学製、ミンツァン1001）

10部

1. 0部、硫酸バンド0.5部を調製後、長網抄紙機で抄造し、坪量90g/m<sup>2</sup>の支持体を得た。

【0062】支持体上に、下記配合のインク受理層塗工液（固形分濃度16%水溶液）をエアースプレーコートにより乾燥塗工量が18g/m<sup>2</sup>となるように塗工乾燥して実施例1のインクジェット記録シートを得た。

**【0063】実施例2～10**

インク受理層中の合成例（A）のバインダー樹脂を各々合成例（B）～（J）のバインダー樹脂に変更した以外は実施例1と同様にして作製し実施例2～10のインクジェット記録シートを得た。

（インク受理層塗工液配合）

合成非晶質シリカ（水澤化学製、ミスカシLP-78D）	100部
ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA105 重合度500 鹸化度98mol%）	50部
水溶性の芳香性色素定着剤（住友化学製、ミレツレジン1001）	10部

**【0065】比較例2**

インク受理層の配合を下記の通りに変更した以外は実施

（インク受理層塗工液配合）

合成非晶質シリカ（水澤化学製、ミスカシLP-78D）	100部
ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA117 重合度1700 鹸化度99.8mol%）	50部
水溶性の芳香性色素定着剤（住友化学製、ミレツレジン1001）	10部

**【0066】比較例3**

インク受理層の配合を下記の通りに変更した以外は実施

（インク受理層塗工液配合）

合成非晶質シリカ（水澤化学製、ミスカシLP-78D）	100部
ポリビニルアルコール（信越化学製、MA33 重合度3300 鹸化度98mol%）	50部
水溶性の芳香性色素定着剤（住友化学製、ミレツレジン1001）	10部

**【0067】比較例4～7**

インク受理層中の合成例（A）のバインダー樹脂を比較合成例（K）～（N）のバインダー樹脂にした以外は実施例1と同様にして作製し比較例4～7のインクジェット記録シートを得た。

**【0068】比較例8**

インク受理層中のバインダー樹脂としてAE322（JSR製、アクリル系エマルジョンTg 0℃）を用いた以外は実施例1と同様にして作製し比較例8のインクジェット記録シートを得た。

**【0069】比較例9**

インク受理層中のバインダー樹脂としてSX808（JSR製、アクリル／シリコン系エマルジョンTg < 0

**【0064】比較例1**

インク受理層の配合を下記の通りに変更した以外は実施例1と同様にして作製し比較例1のインクジェット記録シートを得た。

例1と同様にして作製し、比較例2のインクジェット記録シートを得た。

例1と同様にして作製し、比較例3のインクジェット記録シートを得た。

℃）を用いた以外は実施例1と同様にして作製し比較例9のインクジェット記録シートを得た。

**【0070】比較例10**

インク受理層中のバインダー樹脂としてMA1200（東洋紡績製、ポリエステル系エマルジョンTg 60℃）を用いた以外は実施例1と同様にして作製し比較例10のインクジェット記録シートを得た。

【0071】以上、実施例1～10および比較例1～10のインクジェット記録シートの評価結果をまとめて表2に示した。

**【0072】**

【表2】

実施例 及び 比較例	印字斑	インク 吸収性	ドット形状 係数K	耐水性	膜強度	印字後 カー ル C/D
実施例1	3	4	135	3	3	1.0
実施例2	3	4	136	3	3	0.8
実施例3	4	4	132	3	3	0.9
実施例4	4	4	134	3	3	0.7
実施例5	4	4	120	4	4	0.4
実施例6	4	4	125	4	4	0.4
実施例7	4	4	124	4	4	0.5
実施例8	4	4	115	4	4	0.1
実施例9	4	4	116	4	4	0.2
実施例10	4	4	117	4	4	0.2
比較例1	1	2	164	1	1	1.2
比較例2	2	2	170	2	3	2.3
比較例3	2	1	180	3	4	4.5
比較例4	3	3	150	2	2	2.3
比較例5	3	3	145	2	2	4.5
比較例6	3	3	155	2	2	1.1
比較例7	3	3	140	2	2	1.0
比較例8	2	1	136	3	2	1.0
比較例9	2	2	156	3	2	2.9
比較例10	1	1	130	3	4	4.3

【0073】（評価）実施例1～10の如く、本発明のインクジェット記録シートは印字斑が改良され、ドット形状、耐水性、インク受理層の膜強度および印字後カールに優れるものであった。特に、実施例5～7では酢酸ビニル系樹脂のガラス転移温度が10℃以下であったために、ドット形状係数、耐水性、膜強度の向上が確認できた。さらに、実施例8～10では、酢酸ビニル系樹脂の共重合成分としてエチレンを含有しているために、印字後カールについても改良されていた。

【0074】しかしながら、比較例1～3ではポリビニルアルコールのみをバインダー樹脂として用いたために何れの評価項目でも劣った。特にドット形状係数と印字後カールは酷く、ポリビニルアルコールの重合度の増加とともに悪化する傾向があった。比較例4～7ではシラノール変性ポリビニルアルコールを保護コロイドとして

用いずに、他の保護コロイドあるいは界面活性剤のみでバインダー樹脂を作製したために、印字斑、インク吸収性、ドット形状係数、耐水性、膜強度の何れの項目も実施例に比べて劣った。比較例8～10では、酢酸ビニルを主成分とする樹脂以外の代表的なエマルジョン樹脂を用いたが、何れの場合でも良好な結果は得られなかった。

#### 【0075】

【発明の効果】以上から明かなように、主に無機顔料とバインダー樹脂から構成されるインク受理層塗工液を塗設してなるインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層のバインダー樹脂が特定の保護コロイドを用いて乳化した酢酸ビニル系樹脂であると、印字斑、インク吸収性、ドット形状、耐水性、インク受理層の膜強度および印字後カール性に優れたものとなる。

(19) Japanese Patent Office (JP) (12) Patent Laid Open Publication (A) (11) Patent Application Laid-Open Publication Number

JP-A-H-254,531

(43) Publication Date: September 30, 1997

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	ID	Ref. No.	FI	basis for classification
B41M 5/ 00			B41M 5/ 00	B
D21H 19/ 44			D21H 1/ 28	Z
19/ 20			1/ 34	F

Request for Examination: Not Yet; Number of Claims: 3; (Total 12 pgs)

(21) Application Number: Application No. H08-68,076	(71) Applicant: 000005980 Mitsubishi Mills Limited 2-4, 3 chome, Marunouchi, Chiyoda Ward, Tokyo
(22) Application Date: March 25, 1996	(72) Inventor: SEKIGUCHI, Hideki c/o Mitsubishi Mills Limited 2-4, 3 chome, Marunouchi, Chiyoda Ward, Tokyo
	(72) Inventor: NOGUCHI, Takashi c/o Mitsubishi Mills Limited 2-4, 3 chome, Marunouchi, Chiyoda Ward, Tokyo

(54) [Title of the Invention] INK JET RECORDING SHEET

(57) [Abstract]

[Object]

To provide the ink jet recording sheet of high quality exhibiting improved unevenness of printing, dot form, water resistance and film strength of the ink receiving layer and is excellent in curling property.

[Constitution]

The vinyl acetate resin emulsified by the specific protective colloid is used as a binder resin in the ink receiving layer comprising the inorganic pigment and the binder resin.

[Patent Claims]

[Claim 1]

An ink jet recording sheet having an ink receiving layer comprising mainly an inorganic pigment and a binder resin on at least one side of a substrate, in which said binder resin is vinyl acetate resin emulsified by a silanol modified polyvinyl alcohol.

[Claim 2]

The ink jet recording sheet in accordance with Claim 1, in which the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of said vinyl acetate resin is 10 degrees C or below.

[Claim 3]

The ink jet recording sheet in accordance with Claim 2, in which said vinyl acetate resin contains ethylene as a copolymerizing component.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the Invention Belongs]

The invention relates to an ink jet recording sheet, in particular, to a high quality ink jet recording sheet improved in print unevenness and exhibiting excellent ink absorbability, dotted form, water resistance, the coating strength of an ink receiving layer, curl after printing.

[0002]

[Prior Art]

The ink jet recording system, which perform record of images and characters by blowing micro-sized ink drops and adhering thereof to an ink jet recording sheet such as papers operated by several principles, for example, deflection system,

cavity system, thermo-jet system, bubble jet system, thermal ink jet system, slit jet system and spark jet system, has been widespread fast in a variety of applications as a recording device for several graphics including *kanji* characters and color images since the system provides many advantages such as being high speed, low noise, easy to be multiple colored, greatly flexible in recording patterns, in no need of development and fixing.

[0003]

Further, the images formed by the ink jet system using multiple color inks respectively containing each of coloring agents such as yellow, magenta, cyan and black can be desired recording images as compared favorably with process printing by lithography or prints by color photo system as well as can be provided in lower cost than those obtained by developing with silver halide photography in applications where less prints are required. Now, the ink jet system is being applying in wider range of use to full color imaging.

[0004]

For ink jet recording sheets used in the ink jet recording system, energized developments have been made in several areas such as ink jet recording devices, structures of color agents and ink compositions such that plane papers such as bond papers and coated papers applied to normal printing or writing.

[0005]

However, much higher abilities have been desired to the ink jet recording sheets accompanied by the improvements of the performances or the expansion of the applications of the

ink jet recording device, for example, high speed, high resolution or full color. In other words, for ink jet recording sheets, it is needed to suffice requirements of, for example, high density of printing dot, bright and vivid tones of colors, rapid absorption of inks to prevent inks to run or smear even if the printed dots are overlapped one another, diffusion in the lateral direction of the printed dots which is not greater than required, ink dots being in the form of approximately perfect circle and having smooth outer edges rather than being blurred, high whiteness to provide greater contrast with the ink dots.

[0006]

Conventionally, in order to satisfy those requirements, it has been proposed to apply or fill various inorganic pigments together with binder resins, if desired, to or into the surface of a paper. For example, it is disclosed to use synthetic amorphous silica or salts thereof, or mixtures thereof as an inorganic pigment (Japanese Patent Application unexamined publication No. S57- 157,785), or to contain porous cationic hydrated aluminum oxides (Japanese Patent Application unexamined publication No. S60- 232,990). In the prior art, the ink jet recording sheets that contain the synthetic amorphous silica having a large specific surface area by BET or the cationic hydrated aluminum oxides of cationic colloidal particles as described in Japanese Patent Application unexamined publication No. S60-204,390 or Japanese Patent Application unexamined publication No. H02-198,889 is advantageous to high printing densities and excellent coloration of pigments.



[0007]

Typical ink receiving layer includes an inorganic pigment as described in above, a binder resin for adhere the pigment, a cationic fixative for pigment and various additives. Examples of the binder resin include water soluble resins such as polyvinyl alcohol, starches and cellulose as disclosed in, for example, Japanese Patent Application unexamined publication No. S55- 51,583 or Japanese Patent Application unexamined publication No. S60- 171,143. Although these binder resins are relatively excellent in adhesiveness of the inorganic pigments and ink absorbability, which tends to cause problems such as ink overflow when the printed image portion is contacted with water or left for a long term in a high humid conditions since the binder resin itself is water soluble.

[0008]

To solve these problems, it has been proposed, other than the means by using highly polymerized water soluble resins, to improve water resistance of the water soluble resins by cross linking thereof with a cross linking agent as discussed, for example, in Japanese Patent Application unexamined publication No. S62- 242,578, Japanese Patent Application unexamined publication No. S62- 268,682, Japanese Patent Application unexamined publication No. S62- 278,080, Japanese Patent Application unexamined publication No. S63- 176,172, and Japanese Patent Application unexamined publication No. S63- 176,174.

[0009]

However, these means in above can not provide

sufficient water resistance and the resulting paper thereof causes different problems of poor keeping ability with time such as lower ink receiving ability or discolored to be yellow in the white portion as well as intensively curled after printing since such a water resistance obtainable by these means using cross linking. In particular, recent great developments in the ink jet recording technology can provide outputs producing images in high resolution, while the amount of applied ink to a unit area of an ink jet recording sheet are extremely increased with such developments. Thus, the absorbability of the ink must be conducted not only to the ink receiving layer but also its substrate to accommodate such an increased ink under present circumstances. In case of the substrate is of such a paper that is manufactured by cellulose fibers, an ink can be spread into the paper by the water in the ink solvent penetrated into the paper to break hydrogen bonds between adjacent cellulose fibers, while the ink is difficult to spread into the ink receiving layer provided on the substrate because it is cross linked by a cross linking agent. Therefore, such an ink jet recording sheet disadvantageously tends to cause to be curl with the inside of the ink receiving layer.

[0010]

In the addition, an ink jet recording sheet using a water soluble resin as its binder often causes unevenness of the printed ink when the printing is made to fill in a wide range of an area. In the application in which an images having high resolution more than 300 dpi, even a certain amount of such unevenness significantly deteriorates the quality of the

images which can not satisfy the market needs.

[0011]

[Problems to be Solved by the Invention]

Accordingly, the object of the invention is to provide an ink jet recording sheet of high qualities exhibiting an excellent absorbability for inks, dot form, water resistance, coating strength of the ink receiving layer, curling resistance after printing.

[0012]

[Means for Solving the Problems]

The present inventors have studied uppermost to the problems of ink jet recording sheets in above and found that, in the ink receiving layer when using only a water soluble resin such as polyvinyl alcohol as a binder resin, the water soluble resin tends to migrate to distribute much more in close to the surface of the ink receiving layer than into the layer when the application thereof, resulting in non-uniform ink absorbability provided which can cause unevenness of printing or the degradation of dot forms.

[0013]

When the water soluble resin is used as a binder resin, it is preferable to employ a resin having a higher polymerization degree as much as possible to improve the coating strength, water resistance and the like of the ink receiving layer. Although, this highly polymerized resin is much better to be hard to migrate, the ink receiving layer coating solution using such a resin is generally extremely high viscosity and it is difficult to remove bubbles therefrom as well as causing leveling performance to be lowered and the

coating of the ink receiving layer to be more worse. To lower the viscosity of the coating solution to increase the manufacturing efficiency in this case, the migration of the resin can readily be conducted. Further, the water resistance as required could never be attained even though the highly polymerized water soluble resin.

[0014]

In the addition, it is proposed to cross link water soluble resins represented by polyvinyl alcohol with the use of a variety of cross linking agents disclosed in, for example, Japanese Patent Unexamined Publication No. S62- 242,578, Japanese Patent Unexamined Publication No. S62- 268,682, Japanese Patent Unexamined Publication No. S62- 2,708,080, Japanese Patent Unexamined Publication No. S63- 176,172. However, the resulting products by such a method for improving water resistance by cross linking a water soluble resin can cause problems such as the deterioration in the ink receiving performance as elapsed time, the promotion of yellow of white parts (non printed parts), or the occurrence of curling after printing.

[0015]

On the contrarily, the present inventors have found that when a vinyl acetate emulsion comprising the specific protective colloid is employed as a binder resin, the printing evenness can be improved, obtaining the excellent ink jet recording sheet in the ink absorbability and dot form because the migration of the emulsion is not occurred much. Further, sufficient water resistance and coating strength are also attained by using the binder resin.

Kommentar [n1] It might be a mistyping in the original text because those publication numbers usually comprise a 6 digit number.

[0016]

In this description, the ink jet recording sheet excellent in the ink absorbability represents that the ink jet recording sheet has sufficient ink absorbing volume and fast ink absorbing rate. Particularly, in the ink absorbing rate, the ink is essential to be affinity with the ink receiving layer and for the conventional water soluble inks, highly hydrophilic ink receiving layers are preferred. On the other hand, the water resistance of the ink receiving layer is basically improved by making the ink receiving layer hydrophobic. Therefore, it has been difficult to attain the ink absorbability being consistent with the water resistance.

[0017]

That is, the ink jet recording sheet in accordance with the present invention comprising a substrate provided with an ink receiving layer mainly including an inorganic pigment and a binder resin on at least one side of the substrate, in which the binder resin is a vinyl acetate resin emulsified with a silanol modified polyvinyl alcohol.

[0018]

Further, the ink jet recording sheet in accordance with the invention has a glass transfer temperature ( $T_g$ ) is 10 degrees C or below.

[0019]

Moreover, the ink jet recording sheet in accordance with the invention in which the vinyl acetate resin contains ethylene as a copolymer component.

[0020]

[Embodiment of the Invention]

The ink jet sheet of the invention will now be described in below. The inorganic pigments comprising the ink receiving layer of the ink jet recording sheet of the invention has a specific surface area of  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  (measured by BET method), more preferably,  $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ . By using the inorganic pigment having such a specific surface area, higher density of the printing and coloring can be developed. When the BET specific surface area of the inorganic pigment is less than  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ , sufficient density of the printing and coloring can not be achieved.

[0021]

For the inorganic pigment, any white pigments that are well known in the art can be used by itself or mixing one or more thereof. For example, examples of them include precipitated calcium carbonate light, calcium carbonate heavy, kaolin, talc, calcium sulfate, barium sulfate, titanium dioxide, zinc oxide, zinc sulfide, zinc carbonate, satin white, aluminum silicate, silious earth, calcium silicate, magnesium silicate, synthetic amorphous silica, colloidal silica, colloidal alumina, pseudo boehmite, aluminum hydrate, alumina, lithopone, zeolite, hydrated halloysite, and magnesium hydrate.

[0022]

In the ink jet recording sheet in accordance with the present invention, the synthetic amorphous silica among the inorganic pigments in above is preferably employed. By employing such synthetic amorphous silica, the ink jet recording sheets exhibiting an excellent printing density, ink absorbability, vividness of the printed images. The synthetic amorphous silica is fine porous and amorphous fine particles

in which three dimensional structure of  $\text{SiO}_2$  is formed by gelation with silicid acid as disclosed in Japanese Patent Unexamined Publication No. S57- 15,778, Japanese Patent Unexamined Publication No. S61- 141,684, Japanese Patent Unexamined Publication No. S61- 230,979, and Japanese Patent Unexamined Publication No. S62- 292,476. Representative range of the physical properties thereof include about 10 nm to 20  $\mu$  m of average particle size, about 90 or more of brightness by Hunter, and about 10 to 2,000 angstroms of pore size.

[0023]

The synthetic amorphous silica in above is commercially available and preferably used. For example, MIZUKASIL (trademark) P-526, MIZUKASIL P-801, MIZUKASIL NP-8, MIZUKASIL P-802, MIZUKASIL P-802Y, MIZUKASIL C-212, MIZUKASIL P-73, MIZUKASIL P-78A, MIZUKASIL P-78D, MIZUKASIL P-78F, MIZUKASIL P-87, MIZUKASIL P-705, MIZUKASIL P-707, MIZUKASIL P-707d, MIZUKASIL P-709, MIZUKASIL C-402, MIZUKASIL C-484 (all manufactured by Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.); TOKUSIL (trademark) U, TOKUSIL UR, TOKUSIL GU, TOKUSIL AL-1, TOKUSIL GU-N, TOKUSIL N, TOKUSIL NR, TOKUSIL PR, SOREX, FINESIL E-50, FINESIL T-32, FINESIL X-37, FINESIL X-70, FINESIL RX-70, FINESIL A, FINESIL B (all manufactured by Tokuyama Corporation); CARPREX (trademark) FPS-101, CARPREX CS-7, CARPREX 80, CARPREX XR, CARPREX 67 (all manufactured by Shionogi & Co., Ltd.); and THYROID 63, THYROID 65, THYROID 77, THYROID 74, THYROID 79, THYROID 404, THYROID 620, THYROID 800, THYROID 150, THYROID 244,

THYROID 266 (all manufactured by Fuji Serial Chemicals)

[0024]

To the ink receiving layer in accordance with the invention, cationic colloidal particles may be added together with the inorganic pigments in above. The cationic colloidal particles are suspended and dispersed in water to form colloids and the surfaces thereof are positively charged. Examples of those particles include alumina sol and colloidal alumina such as boehmite, pseudo boehmite, and alumina coated colloidal silica particles as disclosed in Japanese Examined Patent Publication S47- 26,959.

[0025]

In the ink receiving layer of the ink jet recording sheet in accordance with the invention, for binder resins to adhere the inorganic pigment in above, a vinyl acetate resin emulsified with silanol modified polyvinyl alcohol is preferably employed in order to prevent the binder resin to unevenly distributed near the surface of the ink receiving layer because of the migration of the binder resin. The vinyl acetate resins include polyvinyl acetate resin essentially consisting of vinyl acetate or, further, a copolymer of vinyl acetate resin, for example, which is derived by copolymerizing a vinyl acetate monomer with one or more of copolymerizing components represented by vinyl acetate such as vinyl propionate, vinyl butyrate, vinyl stearate, higher tertiary vinyl ester (Veo Va), vinyl chloride, and vinyl bromide; unsaturated ester carbonates such as methyl methacrylate, butyl methacrylate, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, 2 ethyl hexyl acrylate, octyl maleate, butyl fumarate, octyl fumarate,



glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, dimethylaminoethyl acrylate, ethylene glycol dimethacrylate ester, ethylene glycol diacrylate ester, polyethylene glycol dimethacrylate ester, and polyethylene glycol diacrylate ester; unsaturated carboxylic acid amide (carboxamide) such as acrylamide, methacrylamide, methylol acrylamide, and butoxy methylol acrylamide; unsaturated nitriles such as acrylonitrile; unsaturated carbonates such as acrylates, methacrylates, maleates, fumarates, itaconic acid, maleate acidic ester, fumarate acidic ester, and itaconic acid acidic ester; allyl compounds such as allyl acetate, allyl glycidyl ether, allyl methacrylate, allyl acrylate, and diallyl itaconate; nitrogen containing compounds such as vinyl pyridine, and vinyl imidazole; unsaturated sulfonates such as vinyl sulfonates, and styrene sulfonates; hydrocarbons such as ethylene, propylene, hexene, octene, styrene, vinyltoluene, and butadiene.

[0026]

These resins are emulsified with a protective colloid and the preferred protective colloid is silanol modified polyvinyl alcohol. The silanol modified polyvinyl alcohol may be synthetically prepared in a conventional method as disclosed in, for example, Die Angewandte Makromolekulare chemie 81, 137 (1979) comprising steps of copolymerizing vinyl methoxy silane with vinyl acetate in methanol and saponifying the vinyl acetate with methanolysis in the presence of sodium hydroxide as a catalyst to provide the objective polymer. For

the silanol modified polyvinyl alcohol, that having 85 % or above of saponification value, about 500 to 2,000 of degree of polymerization and 0.05 to 3 molar % of the content of the silanol groups in the molecular as a monomer unit is preferred. The commercially available silanol modified polyvinyl alcohol may suitably be used. Examples thereof include R-1130, R-2105, R-2130 (manufactured by Kuraray Co., Ltd.).

[0027]

When the vinyl acetate resin is emulsion polymerized, any polyvinyl alcohols or modified polyvinyl alcohols other than silanol modified polyvinyl alcohol may be used in combination therewith as long as those alcohols does not hinder the object of the invention. Examples of modified polyvinyl alcohols include copolymers of a vinyl alcohol monomer with a monomer including carboxyl groups, cationic groups and thiol groups, block polymers formed by polymerizing polyvinyl alcohols of any degree of polymerization with polymers such as a polyacrylate and polyacrylamide, and polymers formed by graft polymerizing functional monomers to the polyvinyl alcohol. The commercially available modified polyvinyl alcohols may preferably used. One example thereof includes KL-118, KL-318, KL-506, KL-118, and KL-618 (carboxyl group modified polyvinyl alcohol; manufactured by Kuraray Co., Ltd.); C-118, C-506, C-381, and CM-318 (cationic group modified polyvinyl alcohol; manufactured by Kuraray Co., Ltd.); MP-103, and MP-203 (one terminal paraffin modified polyvinyl alcohol; manufactured by Kuraray Co., Ltd.); M-115 and M-207 (terminal thiol modified polyvinyl alcohol; manufactured by

Kuraray Co., Ltd.).

[0028]

Optionally, any one of the following components may be used in combination therewith as an emulsifier in the range where the inventive effect is not hindered: nonionic surfactants such as polyoxyethylene alkylether, polyoxyethylene alkylphenol ether, polyoxyethylene sorbitan monoalkylate, and ethyleneoxide/ propyleneoxide block copolymer; anionic surfactants such as alkyl sulfate, polyoxyethylene alkylphenyl ether sulfate, alkylallyl sulphonates, alkylsulphonate, polyoxyethylene alkylsulphonate, dialkylsulfosuccinate, and alkylallyl polyether sulphonate; cationic surfactants such as quaternary ammonium salts such as trimethyl monododecylammonium bromide or cationic surfactants or phosphonium salts; polysaccharides such as hydroxyethyl cellulose, starch, caroxymethyl cellulose, gum Arabic, pulluran, and xanthan gum; synthetic polymers such as polyacrylates and their copolymers, polyacrylamides and their copolymers, copolymers of hydroxyethyl methacrylates, maleate copolymers; polyvinyl pyrrolidones and their copolymers, and polyvinyl methylether and their copolymers.

[0029]

When the vinyl acetate resins emulsified only with polyvinyl alcohols other than the silanol modified polyvinyl alcohol or other modified polyvinyl alcohols, anionic, cationic or nonionic surfactants is used, migration tends to be occurred and the water resistance and the coating strength of the ink receiving layer are significantly deteriorated. Though

the reason remains uncertain, it can be assumed that it is the result of the unique interaction between silanol groups and the inorganic pigments as described in, for example, The Bulletin of the Chemical Society of Japan 4,365 (1994), or 5,450 (1994). That is, for example, in the coating layer is comprised of a typical polyvinyl alcohol and an inorganic pigment, silica particles can be aggregated and nonuniformly dispersed, and the migration of the polyvinyl alcohol of which the interaction with the inorganic pigment is weak is promoted, which can lead the generation of unevenness of printing as well as unevenness of dot form. On the contrary, the silanol modified polyvinyl alcohol has a strong interaction with the inorganic pigments to control the aggregation of the inorganic pigments to be uniform, as well as, the migration is not occurred because the inorganic pigments and the silanol modified polyvinyl alcohol are reacted to strongly fix each other during the evaporation of the solvent such as water.

[0030]

By using the ink jet recording sheet in accordance with the invention, curling after printing is also improved. It is presumed that the improvement of the curling is achieved by Si-O-Si bond and C-O-C bond generated by the reaction of the inorganic pigments with the silanol modified polyvinyl alcohols. That is, it is supposed that the stress of the substrate that tends to be extended is absorbed by mixed Si-O-Si bond that is not changed by the water of the ink solvent and C-O-Si bond that is easily cut with the same water are appropriately present combined with the effect by

containing the flexible vinyl acetate resin.

[0031]

The amount of the protective colloid is 5 to 20 % by weight, more preferably, 8 to 15 % by weight based on the vinyl acetate resin when the silanol modified polyvinyl alcohol is employed as a protective colloid to emulsify the vinyl acetate resin.

[0032]

When the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of the vinyl acetate resin is 10 degrees C or below, preferably, 5 degrees C or below, the water resistance, the coating strength of the ink receiving layer and the curling after printing are more improved. To lower the T<sub>g</sub> of the resin, it is preferred to copolymerize vinyl acetate with another copolymerizing components as described in above. Ethylene is particularly preferable component as another copolymerizing component, thus, it is the most preferable to copolymerize vinyl acetate with ethylene.

[0033]

To the vinyl acetate resin emulsified with the silanol modified polyvinyl alcohol in accordance with the invention, plasticizers such as dibutyl phthalate, acetyl citric tributyl, diisobutyl adipate, dibutyl sebacate; solvents such as xylol, carbitol, cellosolve, benzyl alcohol, butyl carbitol acetate; freezing and thawing stabilizers such as ethylene glycol, diethylene glycol, glycerol, and propylene glycol; antiseptic agents such as hexahydro-1,3,5-triethyl-S-triazine, thiocyanomethyl-thiobenzothiazol, and 2-(4-triazolyl) benziimidazol may be added, if desired.

[0034]

The vinyl acetate resin emulsified with the silanol modified polyvinyl alcohol of the invention may be prepared by the conventional emulsion polymerizing method. The polymerization in non aqueous system is not preferred in consideration of safety, productivity and the like, and an emulsion polymerization in aqueous system is normally performed. An initiator to be added at the emulsion polymerization, for example, peroxides such as potassium persulfate, ammonium persulfate, and hydrogen peroxide is used. When hydrogen peroxide is used, a reducing substance such as tartaric acid, citric acid, glucose aldehyde, and albinose may be used in combination therewith. The initiator such as benzoyl peroxide, and azo-bis isobutyl nitrile may be used in combination with a water soluble initiator by dissolving into monomers. The kind of the additives and the amount thereof may be appropriately changed depending on the copolymerization components or the protective colloids.

[0035]

One specific example of the method for producing the polyvinyl acetate resin or a copolymer of the polyvinyl acetate and copolymerizing components copolymerizable in normal pressure will be explained in below. An aqueous solution of silanol modified polyvinyl alcohol as a protective colloid is put into an emulsion polymerization bath equipped with an agitation system, a reflux condenser, a thermometer, a raw material inlet, and a product outlet and started to agitate. The initiator, a polymerization promoter such as sodium bicarbonate and a regulator such as acetaldehyde are

added and the agitation is continued. Next, the temperature of the jacket of the bath is raised up to around 70 to 80n degrees C and the inner temperature of the bath is raised to 66 to 70 degrees C after vinyl acetate is gradually added thereto to sufficiently emulsify and the polymerization is started. The temperature of the jacket is lowered to 40 to 50 degrees C after reflux is started and maintained. The temperature of the jacket is raised up to 80 to 85 degrees C after the reflux becomes moderate to complete the polymerization. The agitation is stopped after the temperature of the jacket is lowered and the inner temperature is reached to around 25 degrees C and the content is taken out.

[0036]

The migration of the binder resin can sufficiently be prevented when the ink receiving layer of the ink jet recording sheet in accordance with the invention comprises of the inorganic pigments and the binder resin in above as well as the viscosity at 1,000 rpm of the rate of shear thereof is 40 to 150 cps/ 23 degrees C, preferably, 60 to 120 cps/ 23 degrees C. The viscosity of the rate of shear of 1,000 rpm means a value determined by the use of, for example, High Share Rheometer NRM-100, manufactured by Nihon Kiki Rheology Corporation, in which a high stress of shear around 1,000 to 10,000 rpm can be applied to an objective solution between a fixed circular plate and a rotating corn at a high speed.

[0037]

The addition amount of the binder resin to the ink

receiving layer of the ink jet recording sheet in accordance with the invention is 3 to 70 % by weight based on 100 % by weight of the inorganic pigment, preferably, 5 to 50 % by weight. When the amount thereof is less than 3 % by weight, the coating strength of the ink receiving layer is poor, while when it is more than 70 % by weight, the ink absorbability is defect and the ink tends to be flood depending on the type of the ink jet recording apparatus.

[0038]

Conventionally, the water soluble resin as described in above is replaced with an emulsion resin, the solution is of higher thixotropy, therefore, it may be difficult to maintain the viscosity thereof of 40 cps / 23 degrees C or above at the rate of shear of 1,000 rpm. In such a case, the viscosity can be improved by increasing the concentration of the solid content of the coating solution, as well as the addition, in combination therewith, of, for example, polyvinyl alcohol, silanol modified polyvinyl alcohol, vinyl acetate, starch oxide, etherified starch, cellulose derivatives such as carboxymethyl cellulose and hydroxyethyl cellulose, casin, soy bean protein, and silyl modified polyvinyl alcohols; conjugate diene copolymer latexes such as maleic anhydride resin, styrene-butadien copolymer, acrylic polymer latexes such as a polymer or copolymer of acrylic esters and methacrylic esters, and a polymer or copolymer of acrylic acids and methacrylic acids; or functional group modified polymer latexes by a functional group containing monomer such as carboxyl group in each of polymers in above; aqueous adhesives of thermosetting synthetic resins such as melamine resin, urea



resin; synthetic resin adhesives such as polymethyl methacrylate, polyurethane resin, unsaturated polyether resin, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, polyvinyl butyral, alkyd resin. However, the smaller amount of the addition is desired and the amount should be 30 % by weight or less based on 100 % by weight of the inorganic pigment, more preferably, 10 % by weight or less.

[0030]

An associated type rheology modifier that can control the viscosity in the small amount may preferably be used. The amount of the associated type rheology modifier is about 0.1 to 3 % by weight based on 100 % by weight of the inorganic pigment. There are urethane, acrylic, acrylurethane, vinyl pyrrolidone resins and commercially available resins may suitably used. Examples thereof include PRIMAL (trademark) RM-4, PRIMAL RM-5, PRIMAL 55-615, PRIMAL TT-935, PRIMAL TT-950, PRIMAL EXP-300, PRIMAL QR-708, PRIMAL RM-825, PRIMAL RM-870, PRIMAL RM-1020, PRIMAL RM-2020, PRIMAL SCT-200, PRIMAL SCT-270, PRIMAL TT-678 (all manufactured by Rohm and Haas Company).

[0040]

It is preferred to add a cationic pigment fixer in order to improve the fixing ability of the ink pigments. The conventional water soluble cationic resin may suitably used as the cationic pigment fixer. The addition amount of the cationic pigment fixer is 1 to 20 % by weight, preferably, 5 to 10 % by weight based on 100 % by weight of the inorganic pigment. The amount of the cationic pigment fixer is less than 1 % by weight, the fixing ability of the ink pigments can

not be improved, while when it is over 20 % by weight, the cationic pigment fixer itself plays a roll of a binder resin to hinder the ink absorbability and cause the migration which leads unevenness of printing and the water resistance is deteriorated.

[0041]

The cationic pigment fixer for the ink jet recording sheet of the invention is preferred to be in an emulsion form. Preferred emulsions include a copolymer of a hydrophobic component such as urethane, acrylic, acrylurethane components with a hydrophilic cationic component and commercially available such copolymers, for example, S-3991, S-3931, S-3936, S-3950, S-3951, S-3955, S-3960, S-3961, S-3966 and S-3980 (manufactured by Sumitomo Chemical Co., Ltd.) may suitably be used.

[0042]

In the ink jet recording sheet, a pigment dispersing agent, an antifoaming agent, a foaming prevent agent, a mold release agent, a foaming agent, a penetrating agent, a coloring dye, a coloring pigment, a fluorescent whitener, an ultraviolet absorber, an antiseptic agent, a fungicide, a water resistance agent, a paper strengthener for humidity, a paper strengthener for dry, and an antioxidant may appropriately added to the ink receiving layer.

[0043]

The substrate in the invention includes base papers prepared by a wood pulp represented by chemical pulps such as LBKP and NBKP, mechanical pulps such as GP, PGW, RMP, TMP, CTMP, CMP and CGP or waste paper pulps such as DIP

with a mixture of a conventional pigment as a main component, a binder and one of additives such as sizing agent, fixer, yield enhancement agent, cationic agent, paper strength enhancer with the use of any apparatuses such as Fourdrinier paper machine, a cylinder paper machine, twin wired paper machine; base papers provided with size press coating layer or anchor coating layer of starch or polyvinyl alcohol, and coated papers such as art paper, coat paper, cast coat paper obtained by providing a coating layer over the base papers just in above; biaxial oriented synthetic resin films modified to be transparence, translucent or opaque such as polyethylene terephthalate, polypropylene, polyethylene and polyester; and synthetic resin films that has been subjected to processes such as corona discharge process and under coating. Those base papers, coated papers or films may be provided with the coating layer in accordance with the invention as they are, or subjected to a calendar such as machine calendar, TG calendar and soft calendar in order to control the flatness. The basic weight of the substrate is normally 40 to 300 g/ m<sup>2</sup> but is not limited to them.

[0044]

For method for applying the ink receiving layer onto the substrate in the invention, the ink receiving layer may be applied to the substrate with a hydrophilic organic solvent such as alcohol or a mixture thereof with the use of, for example, any of apparatuses such as an air knife coater, a curtain coater, a die coater, a blade coater, a gate roll coater, a bar coater, a rod coater, a roll coater, a bill blade coater, a short dwell coater, and a size press in the art. After the

application of the ink receiving layer, smoothing process can be performed by the use of any calendar such as the machine calendar, the temperature gradient (TG) calendar, a super calendar and the soft calendar.

[0045]

The coating amount of the ink receiving layer in accordance with the invention is not specifically limited but is preferred to be 1 to 30 g/ m<sup>2</sup>. When the coating amount is less than 1 g/ m<sup>2</sup>, it is not preferable because sufficient printing density and ink absorbability can not be achieved. While, when the coating amount is over 30 g/ m<sup>2</sup>, curling of the ink jet recording sheet is deteriorated and is not desired. The ink receiving layer may be formed by applying several times of a certain amount of the coating. In particular, when the ink receiving layer is formed by applying the coating multiple times, the ink jet recording sheet of the invention can provide printed images of high quality even though the ink receiving layer is comprised of the water soluble resin as a binder resin can provide significantly deteriorated unevenness of printing because of the migration of the binder resin in the art.

[0046]

A back coat layer may be provided onto the other surface of the substrate against the ink receiving layer in order to apply suitability for curling. In that case, tabular pigments or hydrated halloysite are preferred. In case of no back coat layer, the straightening the curling may be achieved by spraying water vapor with a humidifier such as Fludex.

[0047]

In the present invention, inks are recording solutions comprising the following pigments, solvents and other additives. Examples of pigments which are excellent in coloring, vividness, stabilities and the like include direct dyes such as C.I. Direct Yellow 12, C.I. Direct Yellow 24, C.I. Direct Yellow 26, C.I. Direct Yellow 44, C.I. Direct Yellow 86, C.I. Direct Yellow 98, C.I. Direct Yellow 100, C.I. Direct Yellow 142, C.I. Direct red 1, C.I. Direct red 4, C.I. Direct red 17, C.I. Direct red 28, C.I. Direct red 83, C.I. Direct Orange 34, C.I. Direct Orange 39, C.I. Direct Orange 44, C.I. Direct Orange 46, C.I. Direct Orange 60, C.I. Direct Violet 47, C.I. Direct Violet 48, C.I. Direct Blue 6, C.I. Direct Blue 22, C.I. Direct Blue 25, C.I. Direct Blue 71, C.I. Direct Blue 86, C.I. Direct Blue 90, C.I. Direct Blue 106, C.I. Direct Blue 199, C.I. Direct Black 17, C.I. Direct Black 19, C.I. Direct Black 32, C.I. Direct Black 51, C.I. Direct Black 62, C.I. Direct Black 71, C.I. Direct Black 108, C.I. Direct Black 146, C.I. Direct Black 154; acid dyes such as C.I. Acid Yellow 11, C.I. Acid Yellow 17, C.I. Acid Yellow 23, C.I. Acid Yellow 25, C.I. Acid Yellow 29, C.I. Acid Yellow 42, C.I. Acid Yellow 49, C.I. Acid Yellow 61, C.I. Acid Yellow 71, C.I. Acid red 1, C.I. Acid red 6, C.I. Acid red 8, C.I. Acid red 32, C.I. Acid red 37, C.I. Acid red 51, C.I. Acid red 52, C.I. Acid red 80, C.I. Acid red 85, C.I. Acid red 87, C.I. Acid red 92, C.I. Acid red 94, C.I. Acid red 115, C.I. Acid red 180, C.I. Acid red 256, C.I. Acid red 317, C.I. Acid red 315, C.I. Acid Orange 7, C.I. Acid Orange 19, C.I. Acid Violet 49, C.I. Acid Blue 9, C.I. Acid Blue 22, C.I. Acid Blue 40, C.I. Acid Blue 59, C.I. Acid Blue 93, C.I. Acid Blue 102,

C.I. Acid Blue 104, C.I. Acid Blue 113, C.I. Acid Blue 117, C.I. Acid Blue 120, C.I. Acid Blue 167, C.I. Acid Blue 229, C.I. Acid Blue 234, C.I. Acid Blue 254, C.I. Acid Black 2, C.I. Acid Black 7, C.I. Acid Black 24, C.I. Acid Black 26, C.I. Acid Black 31, C.I. Acid Black 52, C.I. Acid Black 63, C.I. Acid Black 112, C.I. Acid Black 118; basic dyes, reactive dyes and water soluble dyes such as edible pigments.

[0048]

Examples of ink solvents include water and various water soluble organic solvents, for example, alkyl alcohols having 1 to 4 carbon atoms such as methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, isobutyl alcohol; amides such as dimethyl formaldehyde and dimethyl acetamide; keton or keton alcohols such as acetone and diacetone alcohol; ethers such as tetrahydrofurane and dioxane; polyalkylene glycols such as polyethylene glycol and polypropylene glycol; alykylene glycols having 2 to 6 alcylene groups such as ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, triethylene glycol, 1,2,6- hexanetriol, tiodiglycol, hexylene glycol, diethylene glycol; lower alkyl ethers of polyalcohols such as glycerol, ethyleneglycol methylether, diethyleneglycol methyl (or ethyl) ether, triethyleneglycol monomethylether.

[0049]

Among those water soluble organic solvents in above, polyalcohols such as diethyleneglycol, and lower alkylethers of polyalcohols such as triethyleneglycol monomethylether and triethyleneglycol monoethylether are particularly

preferred.

[0050]

Examples of other additives to be added to inks include pH regulators, metal blocking agents, antioxidants, anti fungicides, viscosity regulators, surface tension regulators, wetting agents, surfactants, and rust inhibitors.

[0051]

[Example]

The present invention will now be explained with the reference to examples. Nevertheless, the invention is not intended to limit to these examples. In examples, " part" and " %" represent parts by weight and % by weight, respectively, unless otherwise specified.

[0052]

Each ink jet recording sheet in Examples and Comparative Examples was evaluated as follows:

(Evaluation Method)

(1) Unevenness of printing

The printing obtained by solid fill printing with the use of an ink jet printer (MJ-700V2C manufactured by EPSON) with a black ink onto an ink jet recording sheet was visually evaluated.

4: None of unevenness of the printing and excellent image obtained.

3: slight unevenness of the printing and little affection of the image.

2: partial unevenness of the printing occurred and deterioration of the quality of the image.

1: overall unevenness of the printing was occurred and

substantially deteriorates the quality of the image.

[0053]

(2) Ink absorbability

The printing was obtained by solid fill printing with the use of an ink jet printer (MJ-700V2C manufactured by EPSON) with a magenta ink and a cyan ink onto an ink jet recording sheet so that both solid printing parts of magenta and cyan are contacted each other and the degree of bleeding at the boundary thereof was visually evaluated. Such a bleeding is affected by the ink absorbing rate and the ink absorbing volume. When the ink absorbing rate is low, even though the ink jet recording sheet having sufficient ink absorbing volume, the obtained image would be bled because the second color ink is applied before the first color ink is not be dried.

4: No boundary bleed was observed with an optical microscope; excellent.

3: Slight boundary bleed was observed with an optical microscope; no affection to the image quality.

2: slight boundary bleed was observed with naked eyes.

1: Unacceptable bleed was present and the deterioration of the image quality was unavoidable.

[0054]

(3) Dot Form Coefficient K

To each ink jet recording sheet, dots were printed with a black ink by an ink jet printer (MJ-700V2C manufactured by EPSON) and evaluated with the use of an image analysis device (LUZEX (trademardk); manufactured by Nireco Corporation; determination condition: 16,000 pixels, 4  $\mu$  m / pixel) and the following numerical formula as a dot form



coefficient K. The more the dot form coefficient K is close to 100, the more the dot is close to a perfect circle.

[0055]

[Numerical Formula 1]

$$K = 1 / 4 \pi (\pi) \times PM^2 / A \times 100$$

(wherein, PM represents a length of the periphery ( $\mu m$ ); and A represents an area surface ( $\mu m^2$ ))

[0056]

#### (4) Water Resistance

The printing was obtained by solid fill printing with the use of an ink jet printer (MJ-700V2C manufactured by EPSON) with a black ink onto an ink jet recording sheet a water drop of 1 ml was dropped to a boundary between the printed part and non-printed part (white paper portion) by a syringe and left for 24 hours. The degree of bleeding thereafter was evaluated by naked eyes.

4: none of bleeding can be observed.

3: very slight bleeding can be observed.

2: bleeding is occurred and stains are partially observed.

1: significant bleeding is occurred and all parts to where the water drops were applied become smudges on the sheet.

[0057]

#### (5) Film Strength of the Ink Receiving Layer

One piece of Celotape (trademark; manufactured by Nichiban Co., Ltd.) was pressed and adhered onto the surface of the ink receiving layer of each ink jet recording sheet by the strength of  $0.5 \text{ kg/cm}^2$  and left at 25 degrees C for 24 hours. Then, the Celotape was took off with the angle of 180 degrees and the amount of the ink receiving layer adhered to

the surface of the adhesive layer of Celotape was evaluated by naked eyes.

4: none of the adhesion of the ink receiving layer can be observed.

3: very slight of the adhesion of the ink receiving layer can be observed.

2: the adhesion of the ink receiving layer can be partially observed.

1: all ink receiving layer is adhered.

[0058]

#### (6) Curling after Printing

The printing was obtained by solid fill printing with the use of an ink jet printer (MJ-700V2C manufactured by EPSON) with a black ink onto an ink jet recording sheet of A4 size and the printed sheet was left at 20 degrees C and 65 RH % for 1 hour and, then, its curling status was evaluated. The curling status was determined by the distance between the surface of the table on which the recording sheet was put and each corner of the sheet when the recording sheet was placed on the table with the ink receiving layer as the front side. The evaluation was carried out by the arithmetic average value for four corners of the sheet.

[0059]

Synthetic Examples of binder resins are shown in below.

(Synthetic Example)

200 g of 10 % aqueous solution of silanol modified polyvinyl alcohol (R 1230; manufactured by Kuraray Co., Ltd.) as a protective colloid was put into an emulsion polymerization bath equipped with an agitation system, a

reflux condenser, a thermometer, a raw material inlet, and a product outlet and started to agitate. An initiator (ammonium persulfate) and a polymerization promoter (sulfite) were added thereto and agitated for 2 minutes. Then, 200 g of vinyl acetate was gradually added to the bath and the mixture therein was agitated for 10 minutes to sufficiently emulsify it. The temperature of the jacket of the bath was raised to around 78 degrees C and the temperature of the inner of the bath of was raised to 66 degrees C to start the polymerization. The temperature of the jacket was decreased to 46 degrees C after reflux was started and maintained. When the reflux become moderate, the temperature of the jacket was raised to 84 degrees C and the polymerization was completed. The agitation was stopped and the content of the bath was took out after the temperature of the jacket was lowered and the temperature of the inner of the bath reached to 25 degrees C. The obtained binder resin (A) was of 55 % of the concentration of the solid content, 0.1 % of residual monomers, 0.5  $\mu$  m of the average particle size, and 30 degrees C of Tg. Binder resins (B) to (G) of Synthetic Examples and binder resins (K) to (N) of Comparative Examples were prepared in the same aqueous emulsion polymerization method in above. Binder resins (H) to (J) of Synthetic Examples were prepared with the reference of examples described in Japanese Paten Examined Publication S52-34,650 and the like.

[0060]

[Table 1]

Synthesize Exs. Or Comp. Synthesize Exs.	Vinyl acetate resin		Tg	Protective colloid or emulsifier		Added amount parts
	Kind			kind		
Synthesize Ex. A	polyvinyl acetate		30	Silanol modified PVA (R1130; mfd by Kuraray, Co., Ltd.)		10.0
Synthesize Ex. B	polyvinyl acetate		30	Silanol modified PVA (R1130; mfd by Kuraray, Co., Ltd.)		7.0
Synthesize Ex. C	Vinyl acetate / butyl acrylate		18	Silanol modified PVA (R2105; mfd by Kuraray, Co., Ltd.)		3.0
Synthesize Ex. D	vinyl acetate / 2-ethylhexyl acrylate		14	Silanol modified PVA (R1130; mfd by Kuraray, Co., Ltd.)		11.0
Synthesize Ex. E	vinyl acetate / 2-ethylhexyl acrylate		10	Silanol modified PVA (R1130; mfd by Kuraray, Co., Ltd.)		7.0
Synthesize Ex. F	vinyl acetate / 2-ethylhexyl acrylate		8	Silanol modified PVA (R2105; mfd by Kuraray, Co., Ltd.)		3.0
Synthesize Ex. G	vinyl acetate / Veo Va 2-ethylhexyl acrylate		-15	Silanol modified PVA (R1130; mfd by Kuraray, Co., Ltd.)		5.0
Synthesize Ex. H	vinyl acetate / ethylene		-10	Silanol modified PVA (R2105; mfd by Kuraray, Co., Ltd.)		7.0
Synthesize Ex. I	vinyl acetate / ethylene		-17	Silanol modified PVA (R1130; mfd by Kuraray, Co., Ltd.)		3.0
Synthesize Ex. J	vinyl acetate / ethylene / ester acrylate		-20	Silanol modified PVA (R1130; mfd by Kuraray, Co., Ltd.)		5.0
Comp. Synthesize Ex. K	vinyl acetate / butyl acrylate		18	Silanol modified PVA (R2105; mfd by Kuraray, Co., Ltd.)		8.0
Comp. Synthesize Ex. L	vinyl acetate / 2-ethylhexyl acrylate		14	Silanol modified PVA (R1130; mfd by Kuraray, Co., Ltd.)		2.0
Comp. Synthesize Ex. M	polyvinyl acetate		30	Silanol modified PVA (R1130; mfd by Kuraray, Co., Ltd.)		7.0
Comp. Synthesize Ex. N	vinyl acetate / Veo Va / 2-ethylhexyl acrylate		-15	Silanol modified PVA (R2105; mfd by Kuraray, Co., Ltd.)		3.0
				Polyoxyethylene alkyl ether		0.5
				Polyoxyethylene alkylphenol ether S		2.0
				Polyoxyethylene alkylphenol ether S		1.0
				HEC		10.0
				PVA (PVA 117; mfd. by Kuraray, Co., Ltd.)		11.0
				PVA (PVA 117; mfd. by Kuraray, Co., Ltd.)		12.0
				Polyoxyethylene alkyl ether		0.5

[0061]

Example 1

20 parts of pigment having the ratio of precipitated calcium carbonate light / calcium carbonate heavy / talc of 10/ 10/ 10, 0.10 part of commercially available alkylketene dimers, 0.03 part of commercially available cationic acrylamide, 1.0 part of commercially available cationic starch, 0.5 part of aluminum sulfate were prepared for 100 parts of wood pulp comprised of 80 parts of LBKP (400 ml csf of degree of filtered water) and 20 parts of NBKP (400 ml csf of degree of filtered water), and paper made with the use of Fourdriner paper machine to provide a substrate having 90 g/ m<sup>2</sup> of basic weight.

[0062]

The ink receiving layer coating solution having the composition in below (aqueous solution of 16 % solid content) was applied onto the substrate and dried such that the resulting dried coating amount was 18 g/ m<sup>2</sup> by an air knife coater to provide the ink jet recording sheet of Example 1.

(composition of ink receiving layer coating solution)	
Synthetic amorphous silica (MIZUKASIL (trademark) P078D; mfd. by Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.)	100 parts
Binder resin of synthetic Ex. A	50 parts
Water soluble cationic pigment fixer (SMIRETS RESIN 1001; mfd. by Smitomo Chemical Co., Ltd.)	10 parts

[0063]

Examples 2 to 10

Ink jet recording sheets of Examples 2 to 10 were prepared in the same manner of Example 1 except that the binder resin of Synthetic Example (A) in the ink receiving layer was replaced by each of Synthetic Examples (B) to (J).

[0064]

Comparative Example 1

The ink jet recording sheet of Comparative Example 1 was prepared in the same manner of Example 1 except for the composition of the ink receiving layer as follows.

(composition of ink receiving layer coating solution)	
Synthetic amorphous silica (MIZUKASIL (trademark) P078D; mfd. by Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.)	100 parts
Polyvinyl alcohol (PVA 105, degree of polymerization: 500, saponification value: 98 mol %; mfd. by Kuraray Co., Ltd.)	50 parts
Water soluble cationic pigment fixer (SMIRETS RESIN 1001; mfd. by Smitomo Chemical Co., Ltd.)	10 parts

[0065]

#### Comparative Example 2

The ink jet recording sheet of Comparative Example 2 was prepared in the same manner of Example 1 except for the composition of the ink receiving layer as follows.

(composition of ink receiving layer coating solution)	
Synthetic amorphous silica (MIZUKASIL (trademark) P078D; mfd. by Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.)	100 parts
Polyvinyl alcohol (PVA 105, degree of polymerization: 1,700, saponification value: 99.8 mol %; mfd. by Kuraray Co., Ltd.)	50 parts
Water soluble cationic pigment fixer (SMIRETS RESIN 1001; mfd. by Smitomo Chemical Co., Ltd.)	10 parts

[0066]

#### Comparative Example 3

The ink jet recording sheet of Comparative Example 3 was prepared in the same manner of Example 1 except for the composition of the ink receiving layer as follows.

(composition of ink receiving layer coating solution)	
Synthetic amorphous silica (MIZUKASIL (trademark) P078D; mfd. by Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.)	100 parts
Polyvinyl alcohol (MA 33, degree of polymerization: 3,300, saponification value: 98 mol %; mfd. by Shin Etsu Chemical Co., Ltd.)	50 parts
Water soluble cationic pigment fixer (SMIRETS RESIN 1001; mfd. by Smitomo Chemical Co., Ltd.)	10 parts

[0067]

#### Comparative Examples 4 to 7

Ink jet recording sheets of Comparative Examples 4 to 7

were prepared in the same manner of Example 1 except that the binder resin of Synthetic Example (A) in the ink receiving layer was replaced by each of Comparative Synthetic Examples (K) to (N).

[0068]

#### Comparative Example 8

The ink jet recording sheet of Comparative Example 8 was prepared in the same manner of Example 1 except that AE 322 (acrylic emulsion; Tg: 0 degree C; mfd. by JSR) was used as a binder resin in the ink receiving layer.

[0069]

#### Comparative Example 9

The ink jet recording sheet of Comparative Example 9 was prepared in the same manner of Example 1 except that SX 808 (acryl/ silicon emulsion; Tg: < 0 degree C; mfd. by JSR) was used as a binder resin in the ink receiving layer.

[0070]

#### Comparative Example 10

The ink jet recording sheet of Comparative Example 10 was prepared in the same manner of Example 1 except that MA 120 (polyester emulsion; Tg: 60 degrees C; mfd. by Toyobo, Ltd.) was used as a binder resin in the ink receiving layer.

[0071]

The evaluation results of ink jet recording sheets of Examples 1 to 10 and Comparative Examples 1 to 10 were summarized and shown in Table 2.

[0072]  
[Table 2]

Ex. and Comp. Ex.	Unevenness of printing	Ink absorbability	Dot form coefficient K	Water resistance	Coating strength	Curling after printing (cm)
Ex. 1	3	4	135	3	3	1.0
Ex. 2	3	4	136	3	3	0.8
Ex. 3	4	4	132	3	3	0.9
Ex. 4	4	4	134	4	3	0.7
Ex. 5	4	4	120	4	4	0.4
Ex. 6	4	4	125	4	4	0.4
Ex. 7	4	4	124	4	4	0.5
Ex. 8	4	4	115	4	4	0.1
Ex. 9	4	4	116	4	4	0.2
Ex. 10	4	4	117	4	4	0.2
Comp. Ex. 1	1	2	164	1	1	1.2
Comp. Ex. 2	2	2	170	2	3	2.3
Comp. Ex. 3	2	1	180	3	4	4.5
Comp. Ex. 4	3	3	150	2	2	2.3
Comp. Ex. 5	3	3	145	2	2	4.5
Comp. Ex. 6	3	3	155	2	2	1.1
Comp. Ex. 7	3	3	140	2	2	1.0
Comp. Ex. 8	2	1	136	3	2	1.0
Comp. Ex. 9	2	2	156	3	2	2.9
Comp. Ex. 10	1	1	130	3	4	4.3



[0073]

(Evaluation)

As shown in Examples 1 to 10, in the ink jet recording sheets of the invention, unevenness of the printing was improved and dot form, water resistance, coating strength of the ink receiving layer and curling after printing were excellent. In particular, in Examples 5 to 7, improvements in dot form coefficient, water resistance and coating strength could be recognized since the glass transition temperatures of vinyl acetate resins thereof were 10 degrees C or below. Further, in Examples 8 to 10, curling after printing was also improved since ethylene was contained as a copolymerizing component for the vinyl acetate resin.

[0074]

However, in Comparative Examples 1 to 3, all evaluation items were poor because only polyvinyl alcohol was used as a binder resin. In particular, the dot form coefficient and the curling after printing were significantly worse which tend to more deteriorated with increasing of the degrees of polymerization of the polyvinyl alcohol. In Comparative Examples 4 to 7, any evaluation items of unevenness of the printing, ink absorbability, dot form coefficient, water resistance and coating strength were inferior to those of Examples because the binder resins were prepared only with another protective colloid or surfactants rather than silanol modified polyvinyl alcohol as a protective colloid. In Comparative Examples 8 to 10, although representative emulsion resin other than the resin that is comprised of vinyl acetate as a main component was employed, good results could not be achieved in any Comparative Examples 8 to 10.

[0075]

[Effect of the Invention]

As obvious in above, in the ink jet recording sheet coated with an ink receiving layer coating solution comprised mainly of inorganic pigments and a binder resin, when the binder resin of the ink receiving layer is the vinyl acetate resin emulsified with the use of the specific protective colloid, the ink jet recording sheet is excellent in unevenness of printing, ink absorbability, dot form, water resistance, coating strength of the ink receiving layer and curling after printing.